

Process for removing monomers from aqueous polymer dispersions of polyvinylesters.

Publication number: EP0563726

Publication date: 1993-10-06

Inventor: NOELKEN ERNST DR (DE); RINNO HELMUT DR (DE);
HUTH HANS-ULLRICH DR (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

Classification:

- international: C08F6/16; C08F6/00; C08F8/12; C08L31/02; C08F6/00;
C08F8/00; C08L31/00; (IPC1-7): C08F6/00; C08L31/00

- European: C08F6/00B2; C08F6/00D; C08L31/02

Application number: EP19930104643 19930322

Priority number(s): DE19924210208 19920328

Also published as:

US5376703 (A1)
JP6025327 (A)
DE4210208 (A1)
CA2092796 (A1)
EP0563726 (B1)

more >>

Cited documents:

BE792548
JP45003388B[Report a data error here](#)**Abstract of EP0563726**

Aqueous polymer dispersions containing vinyl ester polymers or vinyl ester copolymers and having reduced contents of undesired residual monomeric vinyl esters and possibly acetaldehyde as a consequence of the preparation are prepared from corresponding starting dispersions, as obtainable by conventional polymerisation or copolymerisation methods from ethylenically unsaturated monomers, by selective alkaline hydrolysis (saponification) of the alkaline-hydrolysable residual monomeric vinyl esters in the dispersions and preferably simultaneous removal of the acetaldehyde and unhydrolysed residual monomeric vinyl esters from the aqueous dispersions by distillation. The residual-monomer-free polymer dispersions are used as binders in low-emission or emission-free aqueous preparations, for example for paints, coatings, plasters, adhesives, paper sizes (sizing agents), fibre non-woven binders, textile auxiliaries, etc, in particular for interior applications or in closed spaces.

Data supplied from the [esp@cnet](#) database - Worldwide



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 563 726 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93104643.7

(51) Int. Cl.⁵: C08F 6/00, C08L 31/00

(22) Anmeldetag: 22.03.93

(30) Priorität: 28.03.92 DE 4210208

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(33) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.10.93 Patentblatt 93/40

D-65926 Frankfurt(DE)

(54) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL PT SE

(72) Erfinder: Nölken, Ernst, Dr.
Dachbergstrasse 16A
W-6232 Bad Soden(DE)
Erfinder: Rinno, Helmut, Dr.
Goethestrasse 38
W-6238 Hofheim(DE)
Erfinder: Huth, Hans-Ulrich, Dr.
Finkenweg 6
W-6073 Egelsbach(DE)

(57) Verfahren zur Verminderung des Restmonomerengehaltes in wässrigen Kunststoffdispersionen auf Polyvinylesterbasis.

(57) Herstellung von Vinylesterpolymerisate oder Vinylestercopolymerisate enthaltenden wässrigen Kunststoffdispersionen mit verminderten Gehalten an unerwünschten, herstellungsbedingten restmonomeren Vinylestern und gegebenenfalls Acetaldehyd aus entsprechenden Ausgangsdispersionen, wie sie nach üblichen Polymerisations- bzw. Copolymerisationsmethoden aus ethylenisch ungesättigten Monomeren erhältlich sind, durch selektive alkalische Verseifung der alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinylester in den Dispersionen und vorzugsweise gleichzeitige destillative Entfernung des Acetaldehyds und unverseifter restmonomerer Vinylester aus den wässrigen Dispersionen.

Verwendung der restmonomerfreien Kunststoffdispersionen als Bindemittel in emissionsarmen bzw. emissionsfreien wässrigen Zubereitungen, beispielsweise für Farbanstriche, Beschichtungen, Putzmörtel, Klebstoffe, Papierleimungsmittel, Faservliesbindemittel, Textilhilfsmittel, etc., insbesondere für Anwendungen in Innenräumen bzw. in geschlossenen Räumen.

EP 0 563 726 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung von unerwünschten, herstellungsbedingten Restmonomergehalten in wäßrigen Kunststoffdispersionen, deren Polymereinheiten aus Vinylestern enthalten und die Gehalte an restmonomeren Vinylestern und gegebenenfalls an Acetaldehyd aufweisen, durch selektive alkalische Verseifung der alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinyl ester in der
 5 Dispersion und destillative Entfernung unverseifter restmonomerer Vinyl ester und des gegebenenfalls in der Ausgangsdispersion bereits vorhandenen sowie des zusätzlich aus den Vinyl estern als Verseifungsprodukt entstehenden Acetaldehyds aus der Dispersion.

Bevorzugt ist die gleichzeitige destillative Entfernung von unverseiften restmonomeren Vinyl estern und von Acetaldehyd während der selektiven Verseifung von verseifbaren restmonomeren Vinyl estern. Es kann
 10 in manchen Fällen auch vorteilhaft sein, zunächst einen Teil der restmonomeren Vinyl ester selektiv zu verseifen und anschließend durch weitere selektive alkalische Verseifung von noch vorhandenen verseifbaren restmonomeren Vinyl estern und gleichzeitige destillative Entfernung von noch vorhandenen unverseiften restmonomeren Vinyl estern und von Acetaldehyd die Restmonomerenentfernung zu Ende zu führen. Es sind aber auch zeitaufwendigere und daher weniger vorteilhafte Varianten möglich, indem man entweder
 15 zunächst einen Teil der restmonomeren Vinyl ester zusammen mit dem gegebenenfalls bereits vorhandenen Acetaldehyd destillativ entfernt und anschließend durch selektive alkalische Verseifung von noch vorhandenen verseifbaren restmonomeren Vinyl estern und gleichzeitige weitere destillative Entfernung von noch vorhandenen unverseiften restmonomeren Vinyl estern und von Acetaldehyd die Restmonomerenentfernung zu Ende führt, oder indem man zunächst die restmonomeren Vinyl ester selektiv verseift und erst zeitlich
 20 später die destillative Entfernung des gebildeten Acetaldehyds durchführt.

Wäßrige Kunststoffdispersionen, die polymere Kunststoffpartikel auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Monomereinheiten aus Vinyl estern enthalten, sind seit langem bekannt und besitzen viele Anwendungsgebiete, beispielsweise als Bindemittel für Farben und Anstriche, als Textilhilfsmittel, als
 25 Klebstoff, als Papierleimungsmittel, als Bindemittel für Faservliese und Synthesleder, etc. Die Vorteile von Bindemittelsystemen und Klebstoffen auf wäßriger Dispersionsbasis sind u.a. ihre einfache Handhabbarkeit (Ungiftigkeit, Unbrennbarkeit, leichte Reinigung der Arbeitsgeräte, unproblematische Entsorgung) und ihre vorteilhaften ökologischen Eigenschaften, vergleichsweise zu konventionellen lösungsmittelhaltigen Lacken und Harzen bzw. deren Lösungen in organischen Lösungsmitteln. Organische Lösungsmittel sind in den
 30 wäßrigen Kunststoffdispersionen weitgehend bzw. vollständig entbehrlich und auch Polymerisate mit sehr hohen Molekulargewichten können als wäßrige Dispersionen mit hohem Polymerisatgehalt und niedriger Viskosität hergestellt und gefahrlos verarbeitet werden, im Gegensatz zu Lösungen solcher Polymerisate in organischen Lösungsmitteln, die im allgemeinen sehr hochviskos sind und folglich nur niedrig konzentriert verwendet werden können und bei ihrer Anwendung entsprechend große Lösungsmittelmengen freisetzen.

Wäßrige Kunststoffdispersionen finden daher zunehmend stärkere Verbreitung und neue Anwendungsgebiete. Unter den Kunststoffdispersionen auf Polyvinylesterbasis sind verschiedene Typen besonders
 35 bekannt, beispielsweise Vinylacetat-Homopolymerisatdispersionen z.B. für Klebstoffe und Anstriche, Vinylacetat/Vinylversat- oder Vinylacetat/Butylacrylat- oder Vinylacetat/2-Ethylhexylacrylat-Copolymerisatdispersionen z.B. für Anstriche, Vinylacetat/Ethylen- bzw. Vinylacetat/Ethylen/Vinylchlorid-Copolymerisatdispersionen z.B. als Bindemittel für Faservliese, als Leimungsmittel bei der Papierherstellung und als
 40 Bindemittel für Anstrichfarben, oder Vinylacetat/Dibutylmaleinat-Copolymerisatdispersionen. Bekannt sind daneben auch sogenannte Reinacrylat-polymerisat- bzw. -copolymerisatdispersionen und Styrol/Acrylat-Copolymerisatdispersionen z.B. für besonders hochwertige Beschichtungen und für wetterfeste Außenanstriche, wobei diese Dispersionen auch mit Kunststoffdispersionen auf Polyvinylesterbasis zur Eigenschaftsmo-
 45 difizierung kombiniert oder aus Kostengründen mit diesen gestreckt werden können.

Ein bis heute noch nicht befriedigend gelöstes Problem mit solchen Dispersionen ist jedoch der Restgehalt an Vinyl estermonomeren, insbesondere an Vinylacetat oder Vinylpropionat, und Acetaldehyd, der durch Hydrolyse der monomeren Vinyl ester entsteht. Da sich sowohl Vinylacetat und Vinylpropionat als auch insbesondere Acetaldehyd neuerdings bekanntlich als erheblich toxisch erwiesen haben, hat sich den
 50 Herstellern von Polyvinylesterdispersionen, insbesondere von Polyvinylacetat- und Polyvinylpropionatdispersionen, die Aufgabe gestellt, ihre Handelsprodukte mit möglichst niedrigen Restgehalten an monomeren Vinyl estern und an Acetaldehyd verfügbar zu machen. Für die Herstellung von emissionsfreien und wäßrige Kunststoffdispersionen als Bindemittel enthaltenden chemisch-technischen Produkten, wie z.B. Anstrichfarben auf der Basis von wäßrigen Polyvinylesterdispersionen, wird angestrebt, die Gehalte der Polyvinylesterdispersionen an restmonomeren Vinyl estern und an Acetaldehyd in die Nähe oder unter die gaschromato-
 55 graphisch erfaßbare Nachweisgrenze von ca. 20 ppm, bezogen auf die wäßrige Dispersion, abzusinken und gleichzeitig ein möglichst niedriges Geruchsniveau beim Endprodukt zu erzielen.

Es ist bekannt, die Entmonomerisierung durch Abspolymerisieren der Vinyl esterrestmonomeren mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren oder von Redoxsystemen durchzuführen, jedoch kann man auf

diese Weise großtechnisch nur Restvinylestergehalte von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, erreichen, während der Gehalt an gegebenenfalls bereits vorhandenem Acetaldehyd hierdurch praktisch nicht verringert wird. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, die Wirksamkeit z.B. der Redox-Nachbehandlung zu erhöhen, beispielsweise durch Verlangsamung der Abkühlung des Polymerisationsgemisches im Reaktor, was u.a. ungünstige Auswirkungen auf die Raum-Zeit-Ausbeuten bei der Polymerisation hat. Ein weiterer Nachteil dieser Nachbehandlungsmethode besteht u.a. darin, daß das Redoxsystem, insbesondere dessen Oxidationsmittelkomponente, in manchen Fällen zu einer Erniedrigung der Dispersionsviskosität, verbunden mit einer Verringerung der Dispersionsstabilität, führen kann. Chemische Nachbehandlungen der Dispersionen, wie z.B. der genannte Zusatz von Redoxsystemen führen zu Nebenreaktionen und bringen außerdem zusätzliche Substanzen in das Produkt, was häufig unerwünscht ist, insbesondere wenn diese Substanzen ebenfalls toxikologisch bedenklich oder, wie z.B. Rongalit, von den Verarbeitern der Dispersionen als Produktbestandteil unerwünscht sind. Darüber hinaus führt eine längere Nachbehandlung mit Initiatoren und/oder Redoxsystemen häufig zu einer Beeinträchtigung des Geruchs.

Auch Entmonomerisierungsmethoden mittels Vakuumdestillation oder Wasserdampfdestillation, wie sie z.B. aus der DE-OS 2258538 bekannt sind, sind im allgemeinen unbefriedigend, obgleich sie in vielen Fällen eine Restmonomerenverminderung bis in die Nähe des anzustrebenden niederen ppm-Bereichs ermöglichen können. Sie verursachen aber erhebliche Energiekosten, verlängerte Reaktorbelegungen und haben außerdem den Nachteil, daß höhersiedende Restmonomere, wie z.B. Vinylversat oder Oktylacrylat, damit nur unvollständig eliminiert werden können.

Aus der DD-PS 219026 ist ein Verfahren bekannt, wonach man monomeres Vinylacetat in Ethen-Vinylacetat-Copolymerisaten durch Umsetzung des Polymerisationsgemisches mit methanolischem Natriummethylat zu Essigsäuremethylester umsetzen kann. Dieses Verfahren ist jedoch nicht auf wäßrige Polyvinylesterdispersionen anwendbar.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, bei wäßrigen Homo- und Copolymerisatdispersionen von Vinylestern, insbesondere bei Homo- und Copolymerisatdispersionen des Vinylacetats, die Restmonomerenkonzentration auf Werte von $\leq 0,05$ Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, zu vermindern. Es war dabei außerdem wünschenswert, auch den in Vinylesterpolymerisat- bzw. -copolymerisatdispersionen häufig gegebenenfalls vorhandenen Acetaldehydgehalt ebenso nachhaltig zu vermindern, ohne die charakteristischen Anwendungseigenschaften der Dispersionen zu beeinträchtigen. Ein weiteres Ziel der Erfindung war es, Produkte mit einem möglichst geringen Restgeruch zu erzeugen.

Diese Aufgabe konnte nun überraschenderweise dadurch gelöst werden, daß man die Dispersionen einer nachträglichen selektiven Verseifungsbehandlung bei einem schwach alkalischen p_H -Wert und gegebenenfalls erhöhter Temperatur unterwirft, in deren Verlauf die alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinylesteranteile praktisch vollständig hydrolytisch in Carbonsäuren und Acetaldehyd gespalten werden, während die entsprechenden Vinylestermonomereinheiten in den Polymerisat- bzw. Copolymerisatmolekülen der polymeren Dispersionspartikel überraschenderweise weitgehend unverändert bleiben.

Die selektive alkalische Verseifung der alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinylester erfolgt vorzugsweise gleichzeitig mit der destillativen Entfernung aller in der wäßrigen Dispersion enthaltenen flüchtigen, vorzugsweise organischen, Substanzen durch Abdestillieren von Wasser, vorzugsweise unter Vakuum, aus der Dispersion, vorzugsweise durch Einleiten von Wasserdampf unter Vakuum oder Durchleiten von Luft oder Inertgas bei Normaldruck oder vermindertem Druck, vorzugsweise jeweils bei der dem Druck in der Destillationsapparatur entsprechenden Siedetemperatur des Wassers. Durch die erfindungsgemäße Kombination von selektiver hydrolytischer Spaltung der hydrolysierbaren restmonomeren Vinylester mit der destillativen Entfernung von unverseiften restmonomeren Vinylestern zusammen mit dem in der Dispersion gegebenenfalls bereits vorhandenen sowie dem bei der selektiven alkalischen Verseifung der restmonomeren Vinylester als Reaktionsprodukt gebildeten Acetaldehyd können eine wesentliche Verkürzung des gesamten Entmonomerisierungsverfahrens und gleichzeitig ein hoher Entmonomerisierungsgrad der Dispersion erreicht werden, vergleichsweise zur gegebenenfalls nacheinander erfolgenden Einzeldurchführung der kombinierten Maßnahmen. Das erfindungsgemäße Kombinationsverfahren ist darüber hinaus durch hohe Wirtschaftlichkeit gekennzeichnet, da die Belegzeiten der Verfahrensapparaturen niedrig gehalten werden können. Durch das erfindungsgemäße Entmonomerisierungsverfahren können weitgehend geruchsfreie Produkte erhalten werden.

Der bei der hydrolytischen Vinylesterspaltung gebildete sowie der gegebenenfalls bereits vorhandene Acetaldehyd wird bei der destillativen Behandlung der Dispersion unter Mitverwendung von Wasserdampf oder Inertgas viel rascher als ein Vinylestermonomer aus dem System entfernt. Das bei der Esterspaltung ebenfalls entstehende Carbonsäuresalz kann mit überraschend vorteilhafter Wirkung in der Dispersion verbleiben, wo es u.a. durch seine Pufferwirkung die Haltbarkeit der Dispersion günstig beeinflusst.

Nach erfolgter Verseifungsreaktion und Destillation beträgt der Gehalt an alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinylestern und an Acetaldehyd jeweils weniger als 0,01 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,002 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, d.h. die in der Ausgangsdispersion insbesondere störenden restmonomeren Vinyl esteranteile und der Acetaldehyd können erfindungsgemäß praktisch vollständig eliminiert werden.

Die so erhaltenen weitgehend monomer- und acetaldehydfreien Polyvinylester enthaltenden Dispersionen besitzen noch den weiteren Vorteil, geruchsneutral zu sein. Durch Wasserverluste bei der Destillation kann sich der prozentuale polymere Feststoffanteil in der Dispersion entsprechend erhöhen, was praktisch nicht von Nachteil zu sein braucht, da die Ausgangsdispersion im allgemeinen bereits bei ihrer Herstellung unschwer auf einen entsprechend niedrigeren Ausgangsfeststoffgehalt eingestellt werden kann.

Es wurde auch bereits ein Verfahren vorgeschlagen (vgl. DE-OS 41 10 058), bei dem die in wäßrigen Polyvinylesterdispersionen verbliebenen Vinyl esterresiduen ebenfalls alkalisch verseift, anschließend aber nicht destilliert sondern oxidativ weiterbehandelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an restmonomeren Vinyl estern und gegebenenfalls an Acetaldehyd in wäßrigen Kunststoffdispersionen, die disperse Polymerisatpartikel auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Monomereinheiten aus Vinyl estern enthalten und aus den zugrundeliegenden Monomeren bzw. Comonomeren durch Emulsions-, Suspensions-, Perl-, Lösungs- oder Substanzpolymerisation hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Eliminierung von Restgehalten an monomeren Vinyl estern und gegebenenfalls an Acetaldehyd die alkalisch verseifbaren monomeren Vinyl ester durch eine selektive Verseifungsbehandlung der Dispersionen bei einem schwach alkalischen p_H -Wert und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur hydrolytisch in die entsprechenden Carboxylate und in Acetaldehyd spaltet und den Acetaldehyd oder, vorzugsweise gleichzeitig, unverseifte restmonomere Vinyl ester und Acetaldehyd abdestilliert.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist bevorzugt zur Eliminierung von restmonomeren Vinylacetat und Vinylpropionat, insbesondere Vinylacetat, sowie von durch Verseifung gebildetem und gegebenenfalls bereits vorhandenem Acetaldehyd aus wäßrigen Kunststoffdispersionen anwendbar.

Die Herstellung der wäßrigen Ausgangs-Polyvinylesterdispersionen kann in bekannter Weise aus den entsprechenden Monomeren durch radikalische Polymerisation, vorzugsweise durch Emulsions-, Suspensions- oder Perlpolymerisation, erfolgen. Sie kann in manchen Fällen auch aus Lösungspolymerisation oder aus Lösungen von Substanzpolymerisation nach bekannten Methoden über deren wäßrige Emulsionen erreicht werden.

Bevorzugt eingesetzte Ausgangskunststoffdispersionen sind solche, deren Polymerisatpartikel Homopolymerisate oder Copolymerisate des Vinylacetats oder Vinylpropionats, insbesondere des Vinylacetats, enthalten oder aus Copolymerisaten des Vinylacetats, vorzugsweise mit Ethylen, bestehen.

Bevorzugt eingesetzte Ausgangskunststoffdispersionen sind ferner solche, deren Polymerisatpartikel Copolymere aus Vinylacetat und einer oder mehreren Monomereinheiten aus der Gruppe Vinyl ester von (C_3-C_{18}) -Carbonsäuren, Acrylester, Methacrylester, Maleinsäure-, Fumarsäure-, Itakonsäure-halbester oder -diester von (C_1-C_{22}) -Alkoholen oder von (C_2-C_{22}) -Hydroxyalkoholen, Amide oder Mono- oder Di- (C_1-C_{12}) -alkylamide oder - (C_2-C_{12}) -alkylolamide von ethylenisch ungesättigten (C_3-C_5) -Mono- oder -Dicarbonsäuren, Ethylen, Isobutyl, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinyl- (C_1-C_4) -alkylether, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylphosphorsäure oder Vinylsulfonsäure enthalten.

Wichtig z.B. für den Klebstoff- oder Textilsektor sind Copolymerisate mit Comonomereinheiten aus N-Methylacrylamid, N-Alkoxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethyl- und 2-Hydroxypropylacrylat sowie aus den entsprechenden Methacrylatverbindungen.

Um einen gewissen Grad an Vernetzung zu erzielen, können die Copolymerisate Monomereinheiten aus Adipinsäuredi vinyl ester, Diallylmalolat, Trimethylolpropantri acrylat, Allylmethacrylat, N-Methylolacrylamid, Triallylcyanurat, Dicyclopentadienylacrylat, Methylenbisacrylamid enthalten. Die erfindungsgemäß eingesetzten Ausgangs-Kunststoffdispersionen enthalten gegebenenfalls ferner übliche Zusätze, wie z.B. ionische und/oder nichtionische Emulgatoren sowie Schutzkolloide.

Vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren kann der Restmonomerengehalt (RMG) der Ausgangs-Kunststoffdispersionen durch chemische Vorbehandlung, vorzugsweise durch Auspolymerisieren mittels Radikalbildnern oder Redoxkatalysatoren, bereits vermindert worden sein.

Die Durchführung der Verseifungsbehandlung der Dispersion bei einem schwach alkalischen p_H -Wert erfolgt vorzugsweise im p_H -Bereich von 7,1 bis 10, insbesondere von 7,5 bis 9, und vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C, insbesondere 40 bis 80 °C, besonders bevorzugt 50 bis 70 °C.

Zur Durchführung der Verseifungsreaktion werden der wäßrigen Kunststoffdispersion bei der gewählten, vorzugsweise erhöhten, Temperatur anorganische oder organische basische Verbindungen zugesetzt, vorzugsweise in 0,5 bis 2-facher stöchiometrischer Menge, insbesondere in einfacher stöchiometrischer

Menge, bezogen auf die zur Neutralisation in der Dispersion gegebenenfalls bereits vorliegenden freien Säuren zuzüglich der bei der Verseifungsreaktion aus den Vinylestern entstehenden Säuren, so daß in der Dispersion ein neutraler bis schwach alkalischer pH-Wert resultiert. Der Zusatz basischer Verbindungen erfolgt vorzugsweise stufenweise unter p_H -Kontrolle, vorzugsweise mit gleichzeitiger destillativer Entfernung unverseifter restmonomerer Vinylester zusammen mit Acetaldehyd. Eine weitere bevorzugte Verfahrensvariante besteht darin, daß man zunächst etwa die Hälfte bis Dreiviertel der vorhandenen verseifbaren restmonomeren Vinylester unter p_H -Kontrolle verseift und erst danach die destillative Entfernung unverseifter restmonomerer Vinylester und des Acetaldehyds beginnt unter gleichzeitiger Fortsetzung der p_H -kontrollierten selektiven Verseifung restmonomerer Vinylester bis zur vollständigen Entmonomerisierung der Dispersion. Die p_H -Wert-Kontrolle der Dispersion erfolgt dabei vorzugsweise ständig mittels einer Glaselektrode, um eine exakte p_H -Wert-Einstellung bzw. -Aufrechterhaltung zu gewährleisten. Dadurch wird eine Überschreitung des für die gezielte selektive Verseifung der restmonomeren Vinylester optimalen p_H -Wertbereichs während der Verseifungsreaktion und nach deren Abschluß vermieden. Dies ist sehr wichtig, um eine unerwünschte Verseifung von Estergruppen in dem Vinylesterpolymerisat oder -copolymerisat zu vermeiden.

Der Endpunkt der Verseifung der restmonomeren Vinylester kann z.B. dadurch festgelegt werden, daß man in einem Vorversuch die zur Verseifung erforderliche Alkalihydroxidmenge ermittelt, oder daß man den Vinylstergehalt in der Dispersion während des Verseifungsprozesses laufend gaschromatographisch kontrolliert.

Der Zusatz der basischen Verbindungen erfolgt vorzugsweise in Form von verdünnten wässrigen Basenlösungen, insbesondere mit Basenkonzentrationen von 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, um eine exakte Dosierung bei der p_H -Wert-Einstellung zu ermöglichen.

Die Verseifungsbehandlung der Dispersion kann diskontinuierlich, z.B. in einer heizbaren Rührapparatur, oder kontinuierlich, z.B. in einem heizbaren Röhrenreaktor mit angeschlossener Destillationsvorrichtung, erfolgen, wobei im Röhrenreaktor Temperaturen bis zu 100 °C, vorzugsweise 85 bis 100 °C, und Verweilzeiten von 1 bis 5 Minuten vorteilhaft sein können. Die Verseifungsgeschwindigkeit nimmt unter vergleichbaren Bedingungen mit steigender Reaktionstemperatur zu. Im allgemeinen kann die Verseifung vorzugsweise zwischen 1 Minute und 7 Stunden, insbesondere 6 Minuten bis 4 Stunden, dauern. Vorzugsweise werden die unmittelbar nach ihrer Herstellung häufig warm anfallenden Ausgangspolymerisatdispersionen sogleich der erfindungsgemäßen Verseifungsbehandlung zugeführt.

Als basische Verbindungen im Sinne der Erfindung kommen vorzugsweise folgende Verbindungen bzw. insbesondere deren wässrige Lösungen bzw. wässrige Verdünnungen zur Anwendung:

Alkalioxide, Alkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonat, Erdalkalioxide, Erdalkalihydroxide, Erdalkalicarbonat, Ammoniak, Alkanolamine, quaternäre Alkyl- oder Alkylarylammoniumhydroxide, wobei Alkaliverbindungen, insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, besonders bevorzugt sind.

Die destillative Abtrennung des gebildeten sowie des gegebenenfalls bereits vorhandenen Acetaldehyds kann während der alkalischen Verseifungsreaktion oder im Anschluß daran erfolgen. Die Destillation kann unter erhöhtem Druck vorgenommen werden, vorzugsweise wird sie aber unter Normaldruck oder insbesondere unter vermindertem Druck durchgeführt.

Zur Beschleunigung der Destillation kann Wasserdampf oder ein Trägergas, wie z.B. Luft, Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid, über die Oberfläche der Kunststoffdispersion geleitet werden. Vorteilhafterweise wird jedoch das Trägergas in der Destillationsapparatur vom Boden her durch die Kunststoffdispersion geleitet. Bei Verwendung eines Trägergases wie Luft, Stickstoff oder Argon bei der Entmonomerisierung werden im Kühler gegebenenfalls niedriger temperierte Kühlmittel als Wasser, z.B. Kältemittel oder Aceton/Trockeneis, eingesetzt.

Bei der Entmonomerisierung und der Destillation kann es unter Umständen zu einer lästigen Schaumbildung kommen. Sie kann verhindert werden durch den Einsatz geringer Mengen, vorzugsweise 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, an Entschäumungsmitteln auf Basis natürlicher Fette und Öle, wie z.B. Speiseöl und Tranölen, Paraffinöl, langkettigen Alkoholen wie Cetylalkohol, hochpolymeren Fettsäurepolyglykolestern, Sorbitanmonolaurat und Silikonen. Vorzugsweise werden emissionsarme und geruchsfreie Entschäumer eingesetzt.

Erfindungsgemäß liegen die Gehalte an den alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinylestern, vorzugsweise an Vinylacetat, sowie an Acetaldehyd in der wässrigen Kunststoffdispersion nach Beendigung der erfindungsgemäßen Eliminierungsmaßnahmen jeweils unterhalb von 0,01 Gew.-%, vorzugsweise bei $\leq 0,002$ Gew.-%, jeweils bezogen auf die Dispersion, wobei der letztere Wert die derzeit untere Nachweisgrenze der angewandten gaschromatographischen Analysenmethode darstellt.

Die erfindungsgemäß von Restmonomeranteilen und Acetaldehyd befreiten und emissionsarm bzw. emissionsfrei erhaltenen wässrigen Kunststoffdispersionen auf Basis von Vinylestermonomereinheiten enthal-

tenden Polymerisaten eignen sich vorzugsweise als Bindemittel in emissionsarmen bzw. emissionsfreien wässrigen Zubereitungen für Anstriche, Beschichtungen, Putzmörtel, Dekorationsmörtel, Klebstoffe, Papierleimungsmittel, Faservliesbindemittel, Textilhilfsmittel, Lebensmittelbeschichtungsmittel, Anstrichfarben und chemisch-technische Formulierungen, insbesondere für Anwendungen in Innenräumen bzw. in geschlossenen Räumen. Sie enthalten gegebenenfalls weitere übliche Zusätze, wie z.B. Konservierungsmittel.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

5500 g einer wässrigen 56,7 gew.-%igen Vinylacetat/Ethylen-Copolymerisatdispersion mit 18 % Gew.-% Ethylen im Copolymerisat und einem p_H -Wert von 4,3 werden in einem 10 l 4-Halskolben mit Rührer, Heizbad, Innenthermometer, in die Dispersion eintauchender p_H -Elektrode und eintauchendem Gaseinleitrohr mit 0,73 g Entschäumer, der in 12,2 g Wasser dispergiert ist, verrührt, und dann der Vinylacetat- und Acetaldehydgehalt der Dispersion gaschromatographisch bestimmt (Probe a). Die Dispersion wird auf 60 °C Innentemperatur erhitzt und ihr p_H -Wert durch Zugabe von 200 ml 3,2 gew.-%iger Natronlauge auf 9 eingestellt (Probe b). Unter Vakuum von 200 - 400 mbar wird 8 Stunden Luft durch die Dispersion geleitet und dabei während der ersten 6 Stunden der p_H -Wert von 9 durch Zutropfen von 3,2 gew.-%iger Natronlauge konstant gehalten. Während der 7. und 8. Stunde wird nach kurzer Unterbrechung der Alkalizugabe ein p_H -Wert von 8,0 eingestellt. Insgesamt werden während des Luftdurchleitens 120 ml 3,2 gew.-%ige Natronlauge verbraucht. Nach 0,5, 1, 2, 3, 4, 6 und 8 Stunden werden die Proben c bis i gezogen. Der Feststoffgehalt der Dispersion ist nach 4 Stunden Destillation auf 60,15 Gew.-% angestiegen. Nach Abkühlen auf 30 °C wird die Dispersion durch Wasserzusatz auf einen Feststoffgehalt (FS) von 55 Gew.-% verdünnt. Der p_H -Wert der restmonomerfreien Dispersion beträgt 7,8 (Probe k). Die gaschromatographisch ermittelten Restmonomerwerte der Proben a bis k in Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt wiedergegeben.

Beispiel 2

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch wird anstelle von Luft Stickstoff durch die Dispersion geleitet. Der Feststoffgehalt steigt beim Rühren, Heizen und Destillieren unter Durchleiten von Stickstoff unter Vakuum auf 60 Gew.-% an. Nach Abkühlen auf 30 °C und Verdünnen der restmonomerfreien Dispersion auf einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% beträgt ihr p_H -Wert 8,0. Die Restmonomerwerte der Proben a bis k sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, jedoch werden anstelle der 320 ml 3,2 gew.-%iger Natronlauge 384 ml Wasser zugegeben. Der Feststoffgehalt steigt beim Destillieren unter Rühren, Heizen und Luftdurchleiten unter Vakuum auf 58 Gew.-% an. Nach Abkühlen der Dispersion und Verdünnen auf einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% beträgt ihr p_H -Wert 4,35. Die Analysenwerte der Proben a bis k sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt angegeben.

TABELLE 1

Gaschromatographisch ermittelte Restmonomergehalte aus Beispiel 1 und 2 sowie Vergl.-Beisp. 1

Probe	Zeitpunkt der Probeentnahme bei der Entmonomerisierung	Restmonomergehalte in der Dispersion in Gew.-%, bezogen auf die Dispersion			
		Beispiel 1		Beispiel 2	
		Vinylacetat (Gew.-%)	Acetaldehyd (Gew.-%)	Vinylacetat (Gew.-%)	Acetaldehyd (Gew.-%)
a	Vor der Destillation	0,203	0,027	0,209	0,031
b	Sogleich nach Erhitzen auf 60°C bei pH 9	0,164	0,040	0,116	0,037
c	nach 1/2 Std.	0,080	0,025	0,050	0,025
d	nach 1 Std.	0,033	0,010	0,024	0,014
e	nach 2 Std.	0,016	0,006	0,006	0,003
f	nach 3 Std.	<0,002	<0,002	0,002	<0,002
g	nach 4 Std.	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
h	nach 6 Std.	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
i	nach 8 Std.	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
k	nach Verdünnen auf 55 Gew.-% FS	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002

Beispiel 3

5500 g einer 55,9 gew.-%igen Polyvinylacetatdispersion mit einem p_H -Wert von 4,5 und einem Restvinylacetatgehalt von 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, werden in einem 10 l 4-Halskolben mit Rührer, Heizbad und Innenthermometer mit 0,73 g Entschäumer des Beispiels 1 in 12,2 g Wasser sowie mit 1375 g Wasser verrührt und auf 60 °C erhitzt. Durch Zugabe von 200 ml 3,2 gew.-%iger Natronlauge wird der p_H -Wert auf 8,5 eingestellt. Man destilliert unter einem verminderten Druck von 200 - 300 mbar. Nach 3 Stunden sind 1375 ml Destillat übergegangen. Der Feststoffgehalt (FS) der Dispersion beträgt

danach 57,75 Gew.-%. Nach Abkühlen auf 30 °C wird der FS durch Zugabe von Wasser auf 55 Gew.-% eingestellt. Der p_H -Wert der entmonomerisierten Dispersion beträgt 7,0. Gaschromatographisch lassen sich in der Dispersion kein Vinylacetat und kein Acetaldehyd mehr nachweisen. Die Dispersion ist geruchsfrei.

5 Vergleichsbeispiel 2

Es wird wie im Beispiel 3 verfahren, jedoch keine Natronlauge zugegeben. Nach der Destillation erhält man eine 56,3 gew.-%ige Dispersion. Nach Abkühlen auf 30 °C wird sie mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 55 Gew.-% eingestellt. Ihr p_H -Wert beträgt 4,6, der Restvinylacetatgehalt beträgt 0,017 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion. Die Dispersion besitzt einen etwas scharfen, stechenden Geruch.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung des Gehaltes an restmonomeren Vinylestern und gegebenenfalls an Acetaldehyd in wäßrigen Kunststoffdispersionen, die disperse Polymerisatpartikel auf der Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren mit Monomereinheiten aus Vinylestern enthalten und aus den zugrundeliegenden Monomeren bzw. Comonomeren durch Emulsions-, Suspensions-, Perl-, Lösungs- oder Substanzpolymerisation hergestellt wurden, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Eliminierung von Restgehalten an monomeren Vinylestern und gegebenenfalls an Acetaldehyd die alkalisch verseifbaren monomeren Vinylester durch eine selektive Verseifungsbehandlung der Dispersionen bei einem schwach alkalischen p_H -Wert und vorzugsweise bei erhöhter Temperatur hydrolytisch in die entsprechenden Carboxylate und in Acetaldehyd spaltet und den Acetaldehyd oder, vorzugsweise gleichzeitig, unverseifte restmonomere Vinylester und Acetaldehyd abdestilliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatpartikel Monomereinheiten aus Vinylacetat oder Vinylpropionat enthalten und Monomereinheiten aus Versäurevinylester enthalten können.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatpartikel Homopolymerisate oder Copolymerisate des Vinylacetats enthalten oder aus Homo- oder Copolymerisaten des Vinylacetats bestehen.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisatpartikel Copolymere aus Vinylacetat und einer oder mehreren Monomereinheiten aus der Gruppe Vinylester von (C₃-C₁₈)-Carbonsäuren, Acrylester, Methacrylester, Maleinsäure-, Fumarsäure-, Itakonsäure-halbesther oder -diester von (C₁-C₂₂)-Alkoholen oder von (C₂-C₂₂)-Hydroxyalkoholen, Amide oder Mono- oder Di-(C₁-C₁₂)-alkylamide oder -(C₂-C₁₂)-alkylolamide von ethylenisch ungesättigten (C₃-C₈)-Mono- oder -Dicarbonsäuren, Ethylen, Isobutyl, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinyl(C₁-C₄)-alkylether, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Vinylsulfonsäure enthalten.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verseifungsbehandlung im p_H -Bereich von 7,1 bis 10, vorzugsweise 7,5 bis 9, bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise 40 bis 80 °C, und die Destillation des Acetaldehyds vorzugsweise während der Verseifungsreaktion oder danach durchführt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren diskontinuierlich oder kontinuierlich durchführt, wobei das kontinuierliche Verfahren vorzugsweise in einem Röhrenreaktor mit angeschlossener Destillationsvorrichtung, vorzugsweise im Temperaturbereich von 65 bis 100 °C, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verseifungsbehandlung unter Zusatz von anorganischen oder organischen basischen Verbindungen, vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen oder Verdünnungen dieser basischen Verbindungen und unter Verwendung von 0,5- bis 2-fach stöchiometrischen Mengen, vorzugsweise von einfach stöchiometrischen Mengen, dieser basischen Verbindungen, bezogen auf die stöchiometrische Gesamtmenge an bereits in der Dispersion vorhandenen sauren Bestandteilen zuzüglich der durch die Restmonomerenverseifung entstehenden Säuren, durchführt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verseifungsbehandlung unter Zusatz basischer Verbindungen aus der Gruppe Alkalioxide, Alkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate, Erdalkalioxide, Erdalkalihydroxide, Ammoniak, Alkanolamine, quaternäre Alkyl- oder Alkylarylammoniumhydroxide, vorzugsweise wäßrige Lösungen dieser Verbindungen, erfolgt, wobei Alkaliverbindungen besonders bevorzugt sind.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die erforderliche Basenmenge sukzessive oder auf einmal oder, vorzugsweise, zunächst 2/3 der Menge auf einmal und anschließend das restliche Drittel sukzessive unter p_H -Kontrolle zusetzt.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillation des Acetaldehyds und unverseifter restmonomerer Vinyl ester unter Normaldruck oder unter vermindertem Druck erfolgt und gegebenenfalls durch Einblasen von Wasserdampf oder eines Trägergases in den Reaktor bzw. in die Destillationsvorrichtung des Röhrenreaktors beschleunigt wird.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Gehalte an alkalisch verseifbaren restmonomeren Vinyl estern, vorzugsweise an Vinylacetat, sowie an Acetaldehyd in der wäßrigen Kunststoffdispersion nach Beendigung der hydrolytischen und destillativen Eliminierungsreaktionen jeweils unterhalb von 0,01 Gew.-%, vorzugsweise bei $\leq 0,002$ Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, liegen.
12. Verwendung von wäßrigen restmonomerfreien Kunststoffdispersionen, erhalten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, als Bindemittel in emissionsarmen bzw. emissionsfreien wäßrigen Zubereitungen für Anstriche, Beschichtungen, Putzmörtel, Dekorationsmörtel, Klebstoffe, Papierleimungsmittel, Faservliesbindemittel, Textilhilfsmittel, Lebensmittelbeschichtungsmittel, Anstrichfarben und chemisch-technische Formulierungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 4643

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 18, 3. November 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 148038c, HIRAMATSU 'Acrylic polymers with low residual monomer' Seite 24 ;Spalte 2 ; * Zusammenfassung * & JP-A-7 561 483 (...) 27. Mai 1975 ---	1	C08F6/00 C08L31/00
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 70-10464R & JP-B-45 003 388 (KURASHIKI RAYON CO) * Zusammenfassung *	1	
A	BE-A-792 548 (ANIC) * Ansprüche 1,8 * * Beispiel 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 12 JULI 1993	Prüfer FISCHER B.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentsdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			